

DERWENT-ACC-NO: 2001-240680

DERWENT-WEEK: 200125

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic polyamide film for magnetic recording medium,
has big and rough protrusions on at least one of the
surfaces

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0150939 (May 31, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-----------------|-------------------|----------|-------|-------------|
| JP 2001049007 A | February 20, 2001 | N/A | 011 | C08J 005/18 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|----------------------|-----------------|----------------|--------------|
| <u>JP2001049007A</u> | N/A | 2000JP-0145848 | May 18, 2000 |

INT-CL (IPC): C08J005/18, C08J007/04, C08K003/00, C08L077/10,
G11B005/73, H01F010/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001049007A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The aromatic polyamide film has 2000-100000000 pieces/mm² or less of fine protrusions of diameter 1 μ m or less and 200 pieces/cm² or less of big and rough protrusions of diameter 4.5 μ m or more, on at least one of the surfaces.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for magnetic recording medium of aromatic polyamide film, which has a magnetic layer on at least one of the surfaces.

USE - For magnetic recording medium (claimed).

ADVANTAGE - The magnetic recording medium has excellent electromagnetic transfer property, runnability, durability and low drop-out.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AROMATIC POLYAMIDE FILM MAGNETIC RECORD MEDIUM
BIG ROUGH PROTRUDE
ONE SURFACE

DERWENT-CLASS: A23 A85 L03 T03

CPI-CODES: A99-A; L03-B05L1;

EPI-CODES: T03-A01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-072355

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-172676

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49007

(P2001-49007A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコード(参考) |
|--------------------------|------|----------------------|------------|
| C 0 8 J 5/18 7/04 | CFG | C 0 8 J 5/18 7/04 | CFG V |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| C 0 8 L 77/10 | | C 0 8 L 77/10 | |
| G 1 1 B 5/73 | | G 1 1 B 5/73 | |

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-145848(P2000-145848)

(22)出願日 平成12年5月18日(2000.5.18)

(31)優先権主張番号 特願平11-150939

(32)優先日 平成11年5月31日(1999.5.31)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 堀内 光弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 末岡 雅則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】電磁変換特性、走行性、耐久性、無欠点性に優れた磁気記録媒体およびこのベースフィルムとして好適に用いることのできる芳香族ポリアミドフィルムを提供する。

【解決手段】少なくとも一面において、径1 μ m以下の微細突起が0.2万~10000万個/mm²、径4.5 μ m以上の粗大突起が200個/cm²以下である芳香族ポリアミドフィルム、および該フィルムの少なくとも一面に磁性層が配されてなる磁気記録媒体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一面において、径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細突起が $0.2\text{万}\sim 10000\text{万個}/\text{mm}^2$ 、径 $4.5\mu\text{m}$ 以上の粗大突起が $200\text{個}/\text{cm}^2$ 以下である芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項2】径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細突起のうち、高さ 5nm 以上 20nm 未満の微細突起が $10\text{万}\sim 2000\text{万個}/\text{mm}^2$ 、高さ 20nm 以上の微細突起が $0.2\text{万}\sim 10\text{万個}/\text{mm}^2$ である請求項1に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項3】径 $4.5\mu\text{m}$ 以上の粗大突起が $50\text{個}/\text{cm}^2$ 以下である請求項1または2に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項4】請求項1～3のいずれか1項に記載の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一面に磁性層が配されてなる磁気記録媒体。

【請求項5】磁性層厚みが $0.3\mu\text{m}$ 以下である請求項4に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体などに好適に用いることができる芳香族ポリアミドフィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミドフィルムは、その優れた耐熱性、機械特性を活かして様々な用途に検討されている。特にバラ配向性の芳香族ポリアミドは剛性、強度などの機械特性が他のポリマーより優れているため、フィルムの薄物化に非常に有利であり、プリンターリボン、磁気記録媒体、コンデンサーなどの用途が考えられている。

【0003】中でも、磁気テープに代表される磁気記録媒体に使用する場合、適切なフィルムの表面性を付与することが必要であり、例えば、特開昭60-127523号公報、特開昭60-201914号公報などには、無機粒子を添加することにより磁気記録媒体用フィルムの表面性を改良した例が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、デジタル記録技術の進歩、コンピューターの外部メモリへの展開などにより、薄膜化、高密度記録化、高耐久性の磁気記録媒体に適したフィルムの要求がより強くなってきている。すなわち、高出力を達成するために磁性層として、極薄塗布型磁性層を形成したり、フィルム上に直接磁性層を形成する蒸着型磁性層を形成した磁気記録媒体に大きな進歩が見られているが、磁性層が高性能になればなるほどベースフィルムにも、平滑性、走行性、無欠点性を高いレベルで達成することが求められている。更に、磁気ヘッドと磁気記録媒体との間の相対速度が増大しているため、磁性層の摩耗が少ない高耐久性の磁気記録媒体が求

められている。特に金属薄膜型磁気記録媒体においては、ベースフィルムの表面性が磁性層の表面性を支配するために高度な表面性が要求されるが、以下に記す課題が技術的ボトルネックとなっていた。

【0005】第1に、電磁変換特性を向上させるために磁性層側の表面を平滑にすると、磁気ヘッドとの摩擦により磁性層が剥離したり、剥離した磁性体が磁気ヘッドに目詰まりを生じさせることがある。一方、こうした耐久性を改善するために磁性層側の表面を粗面化すると磁気記録媒体に要求される電磁変換特性が得られ難い。

【0006】第2に、走行性を付与するために走行側の表面を粗面化すると、その形状が磁性層に転写して、磁気記録媒体とした時にデータの欠落が生じたりすることがある。こうした課題を解決しようと磁性層側の面と走行側の面との表面性を独立させて設計する提案もなされているが、必ずしも充分とは言えない。

【0007】芳香族ポリアミドフィルムは上記したように、従来から磁気記録媒体のベースフィルムに用いられてきたポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルムや芳香族ポリアミドフィルムに比べ、剛性が高いため薄膜化に有利であり、大容量の磁気記録媒体に適した素材であるが、溶融製膜法により成形されるポリエステルフィルムに対して溶液製膜法で成形される点で大きく異なる。また、同じ溶液製膜法で成形される芳香族ポリアミドフィルムに比べても、芳香族ポリアミドフィルムはpH挙動などが大きく異なり、更に、重合溶液に無機塩などが含有されることが多く、これら無機塩がフィルム中に残存すると表面性が悪化したり、脱溶媒工程に格別の注意が必要である。従って、課題の解決のためには、ポリエステルフィルムや芳香族ポリアミドフィルムとは異なる、芳香族ポリアミドに適合した技術を開発する必要がある。

【0008】そこで本発明は、かかる課題を解決し、磁性層側の表面に多数の微細突起を形成し、かつ、粗大突起を低減させることで、電磁変換特性、走行性、耐久性、無欠点性に優れた磁気記録媒体用のベースフィルムとして好適に用いることのできる芳香族ポリアミドフィルムおよび磁気記録媒体を提供することをその目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、少なくとも一面において、径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細突起が $0.2\text{万}\sim 10000\text{万個}/\text{mm}^2$ 、径 $4.5\mu\text{m}$ 以上の粗大突起が $200\text{個}/\text{cm}^2$ 以下である芳香族ポリアミドフィルム、および、該フィルムの少なくとも一面に磁性層が配されてなる磁気記録媒体によって解決される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において芳香族ポリアミドとは、次の式(I)および/または式(II)で表される繰返し単位を有するものである。

【0011】

* * 【化1】



... (I)

【0012】

※ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃は、例えば、

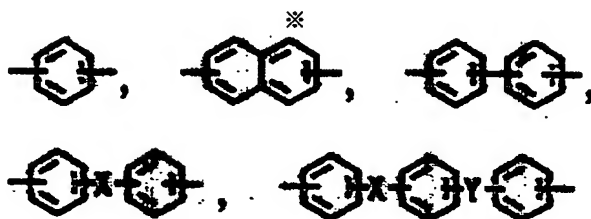
【化2】

【0013】



10 【化3】

... (II)



などが挙げられる。

【0014】ここで、X、Yは芳香環の結合基であって、例えば、

-O-、-CH₂-、-CO-、-S-、-C(CH₃)₂-

などから選ばれるが、これらに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、フッ素、臭素、塩素などのハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基（特にメチル基）、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基などの置換基で置換されていてもよく、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されていてもよい。

【0015】また、本発明に用いる芳香族ポリアミドは、上記の芳香環がバラ配向性を有しているものが、全芳香環の70モル%以上、より好ましくは90モル%以上をしめていることが好ましい。ここでバラ配向性とは、芳香核上主鎖を構成する2個の結合手が互いに同軸または平行にある状態を言う。このバラ配向性が70モル%未満の場合、フィルムの剛性および耐熱性が不十分となることがある。

【0016】本発明において芳香族ポリアミドは、式(I)および/または式(II)で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合またはブレンドされていてもよい。

【0017】また、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、消剤、紫外線吸収剤、核生成剤などの無機または有機の添加剤がブレンドされていても★50

★よい。

【0018】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、少なくとも一面において、径1μm以下の微細突起が0.2万~10000万個/mm²、径4.5μm以上の粗大突起が200個/cm²以下である必要がある。ここで微細突起とは、原子間力顕微鏡で観察した突起の最大径が1μm以下の突起であり、粗大突起とは顕微鏡で観察した突起の最大径が4.5μm以上の突起である。なお観察方法の詳細は後で述べる。

【0019】径1μm以下の微細突起が0.2万個/mm²未満の場合、磁気記録媒体の表面が平滑になりすぎて、ヘッドタッチや走行性などに支障をきたし、径1μm以下の微細突起が10000万個/mm²を越える場合、走行性に関する期待効果が得られず、かえってスレーシングロスが増加して電磁変換特性が低下する。径1μm以下の微細突起の数は、好ましくは0.5万~9000万個/mm²、より好ましくは1万~8000万個/mm²である。

【0020】また、径4.5μm以上の粗大突起が200個/cm²を越える場合、ドロップアウトが多発する。径4.5μm以上の粗大突起の数は、好ましくは180個/cm²以下、より好ましくは150個/cm²以下である。

【0021】本発明の芳香族ポリアミドフィルムにおいて、さらに上記微細突起のうち、高さ5nm以上20nm未満の微細突起が10万~2000万個/mm²、高さ20nm以上の微細突起が0.2万~10万個/mm²であると、特に薄膜型磁気記録媒体、例えば蒸着型磁気記録媒体とした時に、ヘッドなどとの接触面積が低下

し耐久性に優れるため好ましい。また、磁気記録媒体製造時においても冷却キャンへの接触面積の低下による熱寸法変化、いわゆる「熱負け」の発生を抑えることができるので好ましい。高さ5nm以上20nm未満の微細突起は、より好ましくは15万~2000万個/ m^2 、更に好ましくは20万~2000万個/ m^2 であり、高さ20nm以上の微細突起は、より好ましくは0.5万~10万個/ m^2 、更に好ましくは0.7万~10万個/ m^2 である。

【0022】また、本発明の芳香族ポリアミドフィルムにおいて、上記径4.5 μm 以上の粗大突起が50個/ cm^2 以下であると、磁気記録媒体とした時のドロップアウトが少なく、データ欠落などの信頼性が最も重視されるデータストレージ用途に最適に用いられることができ、特に好ましい。このような用途における径4.5 μm 以上の粗大突起は、より好ましくは40個/ cm^2 以下、更に好ましくは30個/ cm^2 以下である。

【0023】上記微細突起を形成させる方法は、芳香族ポリアミド中に無機および/または有機粒子を含有せしめる方法、無機および/または有機粒子を溶剤や高分子バインダーなどからなる塗料と混合し、この粒子含有塗料を芳香族ポリアミドフィルム上に塗布した後、溶剤を乾燥除去させる方法、芳香族ポリアミド中に異種ポリマーを混合し、混合ポリマー溶液の乾燥時に異種ポリマーを相分離させる方法などがあるが、何れの方法を用いても、また併用してもよい。このとき、粒子の平均一次粒径および含有量は、用途により適切に設計されるものであるが、粒子の平均一次粒径が小さすぎる場合には、粒子が凝集して粗大粒子となり、磁気テープの電磁変換特性が低下したり、ドロップアウトが多くなることがあり、逆に大きすぎる場合にも同様の問題が生じることがある。粒子の平均一次粒径は、1~200nmが好ましく、5~100nmが更に好ましい。また、粒子含有量が少なすぎる場合には磁気テープの走行性が不良となったり、多すぎる場合には電磁変換特性が低下することがある。粒子の含有量は、芳香族ポリアミドに対して0.01~5重量%が好ましい。

【0024】粒子の種類は無機粒子、有機粒子何れでも差し支えなく、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリエステル粒子、テフロン粒子などの有機高分子からなる有機粒子などを併用してもよい。

【0025】また、本発明の芳香族ポリアミドフィルムは製膜が容易である点で単層フィルムであることが好ましいが、積層フィルムであっても構わない。積層フィルムとするときは、少なくとも一方の最表層が本発明の要件を満たすものであればよい。

【0026】さらに、本発明の芳香族ポリアミドフィル

ムは少なくとも一方向のヤング率が8GPa以上であることが好ましい。磁気テープの出力は、テープとヘッドとのヘッドタッチ性の向上に伴って上がるが、そのためには基材フィルムの高ヤング率化が求められる。記録方法が固定ヘッド式の場合は長手方向の、ヘリカルスキャン方式の場合は幅方向のヤング率が特に重要であり、基材フィルムのいずれの方向においても、ヤング率が8GPa未満であると、いずれの記録方式を採用しても高出力が得られないことがあるので好ましくない。なお、上記ヤング率は、より好ましくは9GPa以上、更に好ましくは10GPa以上である。また、全ての方向のヤング率が8GPa以上であることが特に好ましい。これらの特性を満たすためには、上記したように、本発明に用いる芳香族ポリアミドの芳香環がバラ配向性を有しているものが、全芳香環の70モル%以上、より好ましくは80モル%以上をしめていることが好ましい。

【0027】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの伸度は10%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上であるとテープが適度な柔軟性を持つので好ましい。

【0028】さらに吸湿率は、5%以下、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下であると湿度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので好ましい。

【0029】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの20 $^{\circ}\text{C}$ 、10分間での熱収縮率が0.5%以下、より好ましくは0.3%以下であると、温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので好ましい。

【0030】これらの特性は、単層フィルム、積層フィルムを問わず満足することが好ましい。

【0031】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、プリンタリボン、音響振動板、太陽電池のベースフィルムなど種々の用途に好ましく用いられるが、磁気記録媒体に用いられると優れた電磁変換特性、走行性、耐久性、無欠点性、耐熱性が達成でき、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの効果が充分に発揮されるため特に好ましい。

【0032】次に本発明の磁気記録媒体について説明する。本発明の磁気記録媒体は、上記芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一面に磁性層を設けたものである。このとき、本発明の要件を満たす表面に磁性層を設けることが好ましく、該層の厚みは0.3 μm 以下であることが好ましい。

【0033】磁性層を形成する強磁性材料としては、Fe、Co、Niなどの強磁性金属や、Fe-Co、Co-Ni、Fe-Co-Ni、Fe-Cu、Co-Cu、Co-Au、Co-Pt、Mn-Al、Fe-Cr、Co-Cr、Ni-Cr、Fe-Co-Cr、Co-Ni-Cr、Fe-Co-Ni-Crなどの強磁性合金など

があげられる。

【0034】磁性層は単層膜であっても、多層膜であってもよく、また磁性層を形成した後、磁気記録媒体の耐久性や耐候性を高める目的で、磁性層表面にスパッタリング法などにより硬質炭素膜を設けてもよく、更に潤滑剤を存在させて走行性を高めてもよい。さらに、易滑性と耐久性を向上させるために、磁性層と反対側のフィルム面に公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0035】磁気記録媒体の形態は、ディスク状、カード状、テープ状など特に限定されないが、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの特性を活かして、ベースフィルムとしての芳香族ポリアミドフィルムの厚みが10μm以下、幅が2.3～13.0mm、長さが60m/巻以上、記録密度（非圧縮時）が5キロバイト/mm²以上の長尺、高記録密度の磁気テープなどの磁気記録媒体としたとき、本発明の表面形状を付与したことによる効果、また高い剛性を持つことによる効果をより一層奏することができるので特に好ましい。なお、ここでいう記録密度は下式

記録密度 = 記録容量 / (テープ幅×テープ長さ)
により算出される。

【0036】磁気テープに代表される磁気記録媒体には近年ますます小型化、高容量化の要請が高いが、高容量化を実施する上で以下のポイントがある。一つは、ベースフィルムの厚さを薄くして長尺化により全体としての記録容量を向上させる方法であり、今一つは、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化などにより単位面積当たりの記録容量を向上させる方法であり、一般的にはこれらを併用する方向にある。フィルムの厚みを薄くする場合には、フィルムの剛性が高いことがもちろん必要であるが、フィルムが厚いときに較べてヘッドタッチ、ひいては電磁変換特性に関わるフィルム表面の寄与が大きくなる。

【0037】すなわちテープが厚い場合は走行テンション、ヘッドへのタッチ圧は高く設定できるため、フィルム表面が無規制なものであってもヘッドに安定に接することができるのに対し、テープの薄膜化を行った場合、走行テンションやヘッドのタッチ圧を低くせざるを得ず、従ってフィルム表面が本発明のように規制されたものでないと、ヘッドへの密着性、走行性が不均一、不安定なものとなるため、トラックの位置ずれやシグナルの欠落を発生しやすくなり、逆にヘッドへの密着性を向上させると磁性層へのダメージが増加し磁性層の剥離が起りやすくなる。

【0038】また、データ転送速度の高速化の要請により、従来以上にヘッドとテープの相対速度が大きくなる傾向にあるが、それによる摩擦熱を必要以上に発生させないためにも、微細突起個数と高さが特定範囲に制御された本発明の芳香族ポリアミドフィルムは極めて有効で

ある。さらにフィルム表面の粗大突起は記録内容を欠落させるため、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化が検討されている昨今にあつては、従来以上に粗大突起を減少させることが強く望まれており、粗大突起個数が一定レベル以下の本発明の芳香族ポリアミドフィルムは極めて有効である。

【0039】以上のように本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、こうした高容量化の要請に対し好適に応えることのできる磁気テープとすることができる。

【0040】なおベースフィルムの厚みは好ましくは、7.0μm以下、更に好ましくは5.0μm以下であり、磁気記録媒体としての記録密度は好ましくは8キロバイト/mm²以上、更に好ましくは25キロバイト/mm²以上である。

【0041】本発明の磁気記録媒体は、民生用、プロ用、D-1、D-2、D-3などの放送局用デジタルビデオカセット用途、DDS-2、3、4、データ8mm、AIT、QIC、DLT、LTOなどのデータストレージ用途に好適に用いることができるが、特に、データ欠落などの信頼性が最も重視されるデータストレージ用途に最適に用いることができる。

【0042】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、例えば、次のような方法で製造できるが、これに限定されるものではない。

【0043】まず芳香族ポリアミドであるが、芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性有機極性溶媒中で溶液重合で合成される。この時、低分子量物の生成を抑制するため、反応を阻害するような水、その他の物質の混入は避けるべきであり、効率的な攪拌手段をとることが好ましい。また、原料の当量性は重要であるが、製膜性を損なう恐れのある時は、適当に調整することができる。また、溶解助剤として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウムなどを添加してもよい。

【0044】単量体として芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンを用いると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には周期律表I族かII族のカチオンと水酸化物イオン、炭酸イオンなどのアニオンからなる塩に代表される無機中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機中和剤が使用される。

【0045】また、フィルムの湿度特性を改善する目的で、塩化ベンゾイル、無水フタル酸、酢酸クロリド、アニリンなどを重合の完了した系に添加し、ポリマーの末端を封鎖してもよい。

【0046】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためには、ポリマーの固有粘度（ポリマー0.5gを硫

酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値)は、0.5以上であることが好ましい。

【0047】製膜原液としては、中和後のポリマー溶液をそのまま用いても、一旦単離したポリマーを硫酸などからなる無機溶媒や有機溶媒に再溶解したものをを用いてもよい。

【0048】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためには、重合ポリマーを製膜工程の口金から押し出す前に粗大突起の原因となるようなポリマー内の異物を除去しておくことが重要である。

【0049】ポリマー溶液をそのまま用いる場合には、重合溶媒である非プロトン性有機極性溶媒は、あらかじめ蒸留や濾過などの精製操作を行ってポリマー重合に用いることが好ましく、単量体である芳香族ジアミンや芳香族ジ酸クロリドも、各々をそのまま、または一旦重合溶媒に溶解せしめた後に濾過操作を行いポリマー重合に用いる方が好ましい。

【0050】このような濾過には、例えば、ポリプロピレン、ステンレスやフッ素樹脂などで構成されたフィルターを用いることができ、また、濾過精度は5 μ m以下が好ましく、より好ましくは3 μ m以下、更に好ましくは1 μ m以下である。上記した通り、濾過精度は小さい方が好ましい方向ではあるが、あまりに小さすぎるとフィルターの目詰まりが早くなり溶媒の移送が速やかに行えなくなるため、その下限は0.1 μ m程度が適切である。

【0051】また、ポリマー重合中、重合槽内へのコンタミネーションの混入を避けるために、重合槽内にポリマー溶液に対して不活性なガスを流し込み、重合槽内の圧力を大気圧より高くする方法も有効である。

【0052】また、単量体に芳香族ジ酸クロリドや芳香族ジアミンを用いたときに副生する塩化水素を中和する場合にも、無機および/または有機の中和剤は精製操作が行われたものを用いる方が好ましい。更に中和剤として無機の炭酸塩を用いた場合には、塩化水素との反応により副生する炭酸ガスの除去にも注意が必要である。すなわち、副生炭酸ガスがポリマー内に残存していると、製膜工程においてポリマーが受熱した際に副生炭酸ガスが熱膨張してフィルム表面に多くの粗大突起を生じさせることがあるためである。このような副生炭酸ガスは、重合槽内を減圧することで取り除くことが可能であるが、その減圧度は好ましくは50kPa以上、より好ましくは100kPa以上である。また減圧時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上であるが、あまり長時間の減圧を行っても期待した程の効果は得られず、逆に生産性が悪くなるので上限は10時間が適切である。

【0053】また、一旦単離した重合ポリマーを再び硫酸などからなる無機溶媒や有機溶媒に溶解せしめる場合においても、その溶媒について同様の濾過操作が行われ

ている方が好ましい。

【0054】また上記したように、本発明の目的を阻害しない範囲で、芳香族ポリアミドフィルムに、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤などの無機および/または有機の添加剤を重合ポリマーにブレンドさせることができ、この場合には、これらに含まれる異物も精製操作によって低減されていることが好ましい。

【0055】また、ポリマー溶液中のポリマー濃度は2~40重量%程度が好ましい。これは、ポリマー濃度が低すぎる場合、生産性が悪く、十分な剛性を有するフィルムが得られ難くなるなどの問題を生じさせ易く、逆にポリマー濃度が高すぎる場合、ポリマー溶液の粘度が高くなり重合および製膜工程でのハンドリング性の悪化などの問題を生じさせ易いためである。

【0056】上記のように調製されたポリマー溶液は、製膜工程の口金から押し出す直前に再び濾過を行うと、最終フィルム表面の粗大突起が更に低減できるため特に好ましい。このポリマー溶液の濾過には、溶媒が硫酸などからなる無機溶媒や有機溶媒であることから耐蝕性に優れた素材からなるフィルターを用いることが好ましく、このようなフィルターとしては、例えば、ニッケル、チタン、ジルコニウム、タンタル、鉛の単体、およびそれら単体を主成分とするインコネル、モネル (International Nickel Co.社の商標名)、ハステロイ (Haynes Stellite Co.社の商標名)などの合金、不動体化された鉄あるいはステンレスなどの金属からなる素材や、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、テフロン (登録商標)樹脂、活性炭、ガラスなどの非金属からなる素材からなるフィルター、あるいは上記素材の2種類以上を組み合わせてなるフィルターが挙げられる。

【0057】このポリマー溶液の濾過精度は、好ましくは5 μ m以下、より好ましくは3 μ m以下、更に好ましくは1 μ m以下である。上記したように、ポリマー溶液の濾過は、濾過精度を小さくすることが好ましい方向であるが、あまり小さすぎるとフィルターの目詰まりを生じさせたり、濾圧が高くなってフィルターが破損したりするため、その下限は0.1 μ m程度が適切である。

【0058】上記のように調製されたポリマー溶液は、乾式法、乾湿式法、湿式法、半乾半湿式法の溶液製膜法によりフィルム化が行なわれるが、表面形態を制御しやすい点で乾湿式法が好ましく、以下、乾湿式法を例にとって説明する。

【0059】上記ポリマー溶液を口金からドラムやエンドレスベルトなどの支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ、薄膜を乾燥する。ここで乾燥装置内は、最終フィルム表面の粗大突起低減を目的に、1ft³中に含まれる粒子径0.5 μ m以上の塵埃数と定義するクリーンレベルが10000以下であることが好ましく、より好ましくは8000以下

下、更に好ましくは5000以下である。このようなクリーン化は乾燥装置の周囲をエアフィルターにて覆う方法や熱風供給装置内あるいは熱風出口近辺に除塵フィルターを設けるなどの方法により達成できる。

【0060】また、脱溶媒速度は、3～15%/分で乾燥することが好ましい。脱溶媒速度が3%/分未満では生産性が悪く、また、脱溶媒速度が15%/分を超えると急激な溶媒蒸発で表面が粗れることがあるため好ましくない。乾燥温度は、100～210℃が好ましく、120～180℃がより好ましい。また、乾燥時間は、3

～12分が好ましく、5～10分がより好ましい。【0061】次いで、乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて、湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれる。この湿式工程を通さずにそのまま剥離したゲルフィルムに延伸および熱処理を行うと、塩が析出して粗大突起を生じさせたり、カールが発生することがあるため好ましくない。ここで湿式工程に用いる溶媒は、ポリマー溶液の調製時に用いたような濾過フィルターによって異物の低減が図られていることが好ましい。

【0062】この後、延伸、乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

【0063】なお延伸は、ポリマーのガラス転移温度(T_g)から(T_g+30)℃の範囲の温度で行うことがフィルムの機械特性向上に有効であり、延伸倍率は面倍率で1.2～4の範囲、より好ましくは1.2～3.5の範囲とすることが、優れた機械物性のフィルムを安定して製膜できる点で好ましい。なお面倍率とは、延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。したがって1以下はリラックスを意味する。

【0064】またフィルムの延伸中あるいは延伸後に熱処理が行なわれるが、熱処理温度は200～350℃の範囲にあることがフィルムの寸法安定性を向上させる点で好ましい。

【0065】また、上記延伸、乾燥、熱処理装置内は、上記クリーンレベルが10000以下であることが好ましく、より好ましくは8000以下、更に好ましくは5000以下である。このようなクリーン化は、乾式工程で用いた方法などにより達成できる。

【0066】また、延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷することがフィルムの平面性を向上させることに有効であり、50℃/秒以下の速度で冷却することが有効である。

【0067】上記したように、本発明の芳香族ポリアミドフィルムは単層フィルムであっても、積層フィルムであってもよく、積層フィルムとする場合には、周知の方法、例えば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがあるが、少なくとも一方の面が本発明の要件を満た

すことが必要である。

【0068】なお本発明の要件である微細突起は、上記した微細突起の形成方法により適宜形成され、また、粗大突起は上記した原料やポリマー溶液の濾過精度や装置内のクリーンレベルを維持することで本発明の範囲内とすることができる。

【0069】また本発明の磁気記録媒体は、上記方法で得られたフィルムの少なくとも一面に磁性層を形成することにより製造されるもので、磁性層を形成する方法は特に限定されないが、例えば、真空中で強磁性材料を加熱蒸発させ非磁性支持体上に堆積させる真空蒸着法、強磁性材料の蒸発を放電中で行うイオンプレーティング法、アルゴンを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こして生じたアルゴンイオンでターゲット表面の原子を叩き出すスパッタリング法などの真空中での物理的成膜法(PVD法:Physical Vapor Deposition)や、強磁性粉と有機バインダーからなる磁性塗料をフィルムに塗布する方法などが好ましく用いられる。

【0070】なお本発明における物性の測定、効果の評価は次の方法によるものとする。

【0071】(1)径1μm以下の微細突起、高さ5nm以上20nm未満の微細突起、高さ20nm以上の微細突起

原子間力顕微鏡(AFM)を用いてフィルム表面を以下の条件で測定し、1mm²当りに換算して、径1μm以下の微細突起数、高さ5nm以上20nm未満の微細突起数、高さ20nm以上の微細突起数を求めた。なお径1μm以下の微細突起とは、径1μm以下であり、かつ、高さ4nm以上の微細突起である。また、測定は1試料につき少なくとも10回の測定を行い、その平均値を求めた。装置: NanoScope IIIa AFM(Digital Instruments社製)

カンチレバー: シリコン単結晶

測定モード: タッピングモード

サンプル数: 256

測定面積: 5μm×5μm

測定速度: 0.5Hz

測定環境: 25℃、相対湿度65%。

【0072】(2)径4.5μm以上の粗大突起

クラス1000のクリーンルームで、フィルム表面にアルミ蒸着膜を形成し、蒸着フィルム表面を倍率400倍の微分干渉顕微鏡で観察し、その2.5cm²の範囲内に存在する径4.5μm以上の粗大突起数をカウントし、1cm²当りの粗大突起数に換算して求めた。

【0073】(3)クリーンレベル

1ft³に含まれる粒子径0.5μm以上の塵埃数であり、具体的には、芳香族ポリアミドフィルムの各製膜工程において、リオン(株)製のレーザーパーティクルカウンター“MET One”を用いて0.5μm以上の塵埃を測定した。

【0074】(4) 電磁変換特性

フィルム表面に、電子ビーム法で斜め蒸着することにより膜厚0.2 μ mのCo-O膜を形成し、その上にスパッタリング法により10nmの硬質炭素膜を形成し、更にパーフルオロポリエーテルを配し、磁性層と反対側のフィルム表面にバックコート層を設けて8mm幅にスリットして磁気テープを作成した。

【0075】この磁気テープにヘリカルスキャン方式Hi8ビデオテープレコーダー(ソニー(株)製、EV-900)を用いて7MHzの信号を記録して、ビデオ信号のS/N比を市販のソニー(株)製のHi8メタルテープを標準として、以下の基準で評価した。

◎: 標準テープより+1dB以上

○: 標準テープより-1dB以上+1dB未満

×: 標準テープより-1dB未満。

【0076】(5) 耐久性

上記(4)で得た磁気テープを100回再生走行させた後の磁気テープ表面を顕微鏡観察し、以下の基準で評価した。

◎: 磁気テープ表面に磁性層割れやエッジダメージなどの形状変化が見られない。

○: 磁気テープ表面に磁性層割れやエッジダメージなどの形状変化が僅かに見られる。

×: 磁気テープ表面に磁性層割れやエッジダメージなどの形状変化が多く見られる。

【0077】(6) ドロップアウト

上記(4)で得た磁気テープ再生時の、1 μ sec、-8dBのドロップアウト発生数をドロップアウトカウンター(大倉インダストリー(株)製)で測定し1分間あたりの平均値(個/分)を求め、以下の基準で評価した。

◎: 400(個/分)未満

○: 400(個/分)以上600(個/分)未満

△: 600(個/分)以上1000(個/分)未満

×: 1000(個/分)以上

【0078】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。なお、以下の実施例中、NMPはN-メチル-2-ピロリドン、CTPCは2-クロルテレフタル酸クロリド、CPAは2-クロルパラフェニレンジアミン、DPEは4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを表す。

【0079】実施例1

脱水したNMPに80モル%に相当するCPAと20モル%に相当するDPEを溶解させ、この溶液に平均1次粒径が80nmのコロイダルシリカをポリマーに対して0.2重量%添加した。この溶液を濾過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通して濾過した後、重合槽へ移送し、これに濾過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通した98.5モル%

に相当するCTPCを添加して、30℃以下で2時間の攪拌を行い重合ポリマーを得た。

【0080】次に、重合ポリマーを炭酸リチウムで中和し、減圧度100kPaで2時間の減圧を行い、ポリマー濃度10.8重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液を濾過精度3 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通した後、表面が鏡面状のステンレス製ベルト上にキャストし、150℃で5分間加熱して溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。この時のゲルフィルムのポリマー濃度は40重量%であり、脱溶媒速度は5.7%/分であった。また、乾燥室内のクリーン度は5100であった。

【0081】次に、濾過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターで濾過された水を用いた水槽内に、フィルムを2分間通して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行なった。この間に、フィルムの長手方向に1.2倍延伸を行った。この後、テンターで水分の乾燥と熱処理を行なって厚さ4.4 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。この間に280℃でフィルムの幅方向に1.3倍延伸を行ない、250℃で1.5分間乾燥と熱処理を行なった後、20℃/秒の速度で徐冷した。また、テンター内のクリーン度は5300であった。

【0082】このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性、耐久性、ドロップアウトは何れも良好であった。

【0083】実施例2

コロイダルシリカの添加量をポリマーに対して0.05重量%とすること以外は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液を濾過精度1 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通した後、以下実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。この際の、乾燥室内のクリーン度は3200、テンター内のクリーン度は3300であった。次に、このフィルム表面に、以下の組成からなる塗剤を濾過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通した後、マイクログラビアロールを用いて、WE T厚み1.5 μ mとなるように連続的に塗布して、120℃の熱風オーブンで10秒間乾燥させて芳香族ポリアミドフィルムを得た。

コロイダルシリカ(平均1次粒径20nm): 0.012重量%

水溶性ポリエステル樹脂: 1.4重量%

メチルセルロース: 0.05重量%

シランカップリング剤: 0.1重量%

溶剤: 水

このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性、耐久性、ドロップアウトは何れも極めて良好であった。

【0084】実施例3

塗剤の塗布厚みを3.0 μ mとすること以外は、実施例2と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性、耐久性、ドロップアウトは何れも極めて良好であった。

【0085】実施例4

コロイダルシリカの添加量をポリマーに対して0.002重量%とすること以外は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液をろ過精度3 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通して、以下実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。この際の、乾燥室内のクリーン度は5600、テンター内のクリーン度は5400であった。

【0086】次に、このフィルム表面に、以下の組成からなる塗剤をろ過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通した後にマイクログラビアロールを用いて、WET厚み1.5 μ mとなるように連続的に塗布して、120℃の熱風オーブンで10秒間乾燥させて芳香族ポリアミドフィルムを得た。

コロイダルシリカ（平均1次粒径20nm）：0.036重量%

水溶性ポリエステル樹脂：1.4重量%

メチルセルロース：0.05重量%

シランカップリング剤：0.1重量%

溶剤：水

このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性、耐久性、ドロップアウトは何れも良好であった。

【0087】実施例5

塗剤の塗布厚みを4.0 μ mとすること以外は、実施例4と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性、耐久性、ドロップアウトは良好であった。

【0088】比較例1

脱水したNMPに80モル%に相当するCPAと20モル%に相当するDPEを溶解させ、この溶液をろ過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通してろ過した後、重合槽へ移送し、これにろ過精度0.6 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通した98.5モル%に相当するCTPCを添加して、30℃以下で2時間の攪拌を行い重合ポリマーを得た。以下実施例1と同様に中和、減圧を行い、ポリマー濃度10.8重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液をろ過精度1 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通した後、表面が鏡面状のステンレス製ベルト上にキャストし、以下実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。この際の、乾燥室内のクリーン度は5100、テンター内のクリーン度は5700であった。

【0089】次に、このフィルム表面に、実施例4で調製した塗剤をマイクログラビアロールを用いて、WET厚み5 μ mとなるように連続的に塗布して、120℃の熱風オーブンで10秒間乾燥させて芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0090】このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。耐久性、ドロップアウトは良好であったが、電磁変換特性は不合格レベルであった。

【0091】比較例2

10 コロイダルシリカの添加量をポリマーに対して0.001重量%とすること以外は実施例1と同様にして芳香族ポリアミド溶液を得た。このポリマー溶液をろ過精度5 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通した後、以下実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。この際の、乾燥室内のクリーン度は5200、テンター内のクリーン度は5800であった。

【0092】このフィルムの上記の方法による評価結果を表1に示した。電磁変換特性は良好であったが、耐久性、ドロップアウトは不合格レベルであった。

20 【0093】比較例3

脱水したNMPに80モル%に相当するCPAと20モル%に相当するDPEを溶解させ、この溶液に平均1次粒径が80nmのコロイダルシリカをポリマーに対して0.5重量%添加した。この溶液をろ過精度7 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通してろ過した後、重合槽へ移送し、これにろ過精度7 μ mのポリプロピレンからなるフィルターに通した98.5モル%に相当するCTPCを添加して、30℃以下で2時間の攪拌を行い重合ポリマーを得た。次に、重合ポリマーを炭酸リチウムで中和し、減圧度50kPaで1時間の減圧を行い、ポリマー濃度10.8重量%の芳香族ポリアミド溶液を得た。

30

【0094】このポリマー溶液をろ過精度7 μ mのステンレスからなる金属繊維フィルターに通した後、表面が鏡面状のステンレス製ベルト上にキャストし、以下実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。この際の、乾燥室内のクリーン度は5500、テンター内のクリーン度は5300であった。次に、実施例2で調製した塗剤を用いて、実施例2と同様の塗布方法により微細突起を形成させて芳香族ポリアミドフィルムを得た。

40

【0095】このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。耐久性は良好であったが、電磁変換特性、ドロップアウトは不合格レベルであった。

【0096】比較例4

乾燥室内のクリーン度が31000、テンター内のクリーン度が35000の雰囲気下で製膜した以外は全て実施例2と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。

50 【0097】このフィルムの上記方法による評価結果を表1に示した。耐久性は良好であったが、電磁変換特

性、ドロップアウトは不合格レベルであった。
【0098】

*【表1】

*

| | 微細突起数 (万個/mm ²) | 粗大突起数 (個/cm ²) | 5μm以上20μm 未満の微細突起 総数 (万個/mm ²) | 20μm以上 の微細突起数 (万個/mm ²) | 5μm-滑走速度 に用いたフロッパー の滑走回数 (μm) | 乾燥室内の フロッパー度 | フロッパー内の フロッパー度 | 電磁変換特性 | 耐久性 | ドロップアウト |
|-------|--------------------------------|-------------------------------|---|---|--|-----------------|-------------------|--------|-----|---------|
| 実施例 1 | 28 | 63 | 13 | 9 | 3 | 5100 | 5300 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | 1100 | 6 | 1050 | 6 | 1 | 3200 | 3300 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | 2300 | 11 | 2300 | 5 | 1 | 3200 | 3300 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | 3200 | 65 | 3000 | 0.3 | 3 | 5400 | 5400 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 8500 | 67 | 8200 | 0.4 | 3 | 5400 | 5400 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | 11400 | 17 | 11000 | 7 | 1 | 5100 | 5700 | × | ○ | ○ |
| 比較例 2 | 0.1 | 160 | 0.1 | 0 | 5 | 5200 | 5800 | ○ | × | △ |
| 比較例 3 | 1200 | 330 | 650 | 6 | 7 | 5500 | 5300 | × | ○ | × |
| 比較例 4 | 1100 | 260 | 1000 | 5 | 1 | 3100 | 35000 | × | ○ | × |

表 1

【0099】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、
フィルム表面に多数の微細突起を有し、かつ粗大突起が※

※少ないことから、該フィルムを用いた磁気記録媒体は電
磁変換特性、走行性、耐久性に優れ、かつドロップアウト
が少ない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01F 10/28

識別記号

F I

H01F 10/28

キーワード(参考)